

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-84519

(43) 公開日 平成6年(1994)3月25日

(51) Int.Cl.⁵

H 01 M 4/80
4/64

識別記号

府内整理番号

Z
B

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全4頁)

(21) 出願番号

特願平4-235483

(22) 出願日

平成4年(1992)9月3日

(71) 出願人 000005290

古河電気工業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 荻原 吉章

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古
河電気工業株式会社内

(72) 発明者 松田 晃

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古
河電気工業株式会社内

(72) 発明者 安原 正紀

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古
河電気工業株式会社内

(74) 代理人 介理士 長門 侃二

(54) 【発明の名称】 多孔質金属体およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 電池の集電材として有用な多孔質金属体とそ
の製造方法を提供する。

【構成】 この多孔質金属体は、金属骨格の表面を被覆
する酸化膜の厚みが100nm以下に制御されており、
連通気孔を有する樹脂発泡体の樹脂骨格の表面を被覆し
て金属薄層を形成したのち、大気中で焙焼して前記樹脂
骨格を熱分解除去することにより前記金属薄層から成る
金属骨格を形成し、ついで、鉛酸への浸漬処理を施して
製造される。鉛酸処理の前に、従来のような気相反応に
による還元処理を行なってもよい。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属骨格の表面を被覆する酸化膜の厚みが100nm以下に制御されていることを特徴とする多孔質金属体。

【請求項2】 連通気孔を有する樹脂発泡体の樹脂骨格の表面を被覆して金属薄層を形成したのち、大気中で焙焼して前記樹脂骨格を熱分解除去することにより前記金属薄層から成る金属骨格を形成し、ついで、鉛酸への浸漬処理を施して前記金属骨格表面の酸化膜の厚みを100nm以下に制御することを特徴とする多孔質金属体の製造方法。

【請求項3】 連通気孔を有する樹脂発泡体の樹脂骨格の表面を被覆して金属薄層を形成したのち、大気中で焙焼して前記樹脂骨格を熱分解除去することにより前記金属薄層から成る金属骨格を形成し、ついで、還元雰囲気下における熱処理と鉛酸への浸漬処理をこの順序で施して、前記金属骨格表面の酸化膜の厚みを100nm以下に制御することを特徴とする多孔質金属体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は多孔質金属体とその製造方法に関し、更に詳しくは、金属骨格表面の酸化膜の厚みが薄く、例えば電池用電極の集電材として有用な多孔質金属体とそれを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】通常、二次電池の正極は、連通気孔を有する三次元網状構造の多孔質金属体を集電材とし、その空隙部に所定の活物質を充填して構成されている。この集電材として用いる多孔質金属体は、概ね、次のようにして製造されている。

【0003】すなわち、まず、例えばウレタンフォームのような連通気孔を有する樹脂発泡体に、無電解めっき法、蒸着法、スパッタ法などの成膜法を適用することにより、樹脂発泡体の樹脂骨格の表面に所望の金属を被着せしめて表面導電性を付与する。ついで、発泡体に常法の電解めっきを行い、樹脂骨格の表面に所望厚みの金属薄層を形成する。その後、発泡体を大気中で焙焼し、樹脂骨格を構成している樹脂を熱分解除去する。熱分解時の温度は、樹脂発泡体を構成する樹脂によって異なるが、概ね、200~800°C程度である。

【0004】その結果、樹脂骨格の表面を被覆して形成されていた金属薄層は焙焼前の樹脂骨格の網状構造のまままで金属骨格として残り、ここに、当初の樹脂発泡体と同じ空隙率を有する連通構造の多孔質金属体が得られる。しかしながら、得られた多孔質金属体の金属骨格の表面には、大気中における前記焙焼処理により、焙焼処理の条件によって異なるが、通常、電気絶縁性の酸化膜が200~2000nm程度と可成りの厚みで形成されている。そして、この酸化膜の厚みが厚すぎると、この多孔質金属体の空隙部に活物質を充填しても、活物質

10

20

30

30

40

50

と金属骨格との間では充分な電気的接続が実現されず、結局、多孔質金属体は集電材としての機能を発揮しないことになる。

【0005】また、酸化膜の厚みが薄い場合には、充填した活物質との間で電気的接続が起こることもある。しかし、その接続は必ずしも確実に起こるとはいはず、製造ロットによってばらつくという問題がある。したがつて、一般には、焙焼して得た多孔質金属体を還元雰囲気中で熱処理することにより、金属骨格表面の酸化膜を還元除去する作業が行なわれる。

【0006】この場合、例えば、H₂とN₂の混合気流（通常、H₂の容量比は10%程度）中に多孔質金属体を置き、温度800~1000°Cで10~30分程度加熱するという処置が採られている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記した還元処理時における温度、処理時間、還元雰囲気の組成などを一定にした場合であっても、処理後の多孔質金属体の金属骨格表面における酸化膜の厚みは可成り厚く、しかもばらついていることがある。例えば、焙焼後の多孔質金属体で、酸化膜の厚みが平均で約220nmであるものの5ロットにつき、H₂とN₂の混合気流（H₂の容積比10%）中において、温度を850°Cと一定に保持して20分間の還元処理を行なった場合、処理後の多孔質金属体における金属骨格表面の酸化膜の厚みは、5ロットの平均膜厚に対し±14%程度のばらつきを示すこともある。

【0008】このように、従来の還元処理では、焙焼時に形成された酸化膜の厚みが充分に薄くならず、しかもその膜厚のばらつきは大きくなってしまい、得られた多孔質金属体は、例えば電池用の集電材としての信頼性に欠けるという問題がある。本発明は、従来の多孔質金属体における上記問題を解決し、金属骨格表面の酸化膜の厚みが薄く、しかも厚みはあまりばらついていない多孔質金属体と、それを製造する方法の提供を目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来の多孔質金属体の製造時における還元処理につき検討を加えた。その結果、従来の還元処理は還元性ガスと酸化膜との気相反応を利用するものであるため、本来、還元能は弱く、しかも酸化膜への均一還元反応は起こりにくいと推考した。

【0010】したがって、気相反応を利用する還元処理に代えて、より還元力が強い液相の化学物質で金属骨格の表面酸化膜を処理すれば、気相反応の場合に比べて、より円滑に酸化膜を薄くでき、しかも均一還元を進めることが可能であるとの着想を得、この着想に基づき本発明の多孔質金属体とその製造方法を開発するに至った。

【0011】すなわち、本発明の多孔質金属体は、金属骨格の表面を被覆する酸化膜の厚みが100nm以下に

制御されていることを特徴とし、その製造方法は、まず第1に、連通気孔を有する樹脂発泡体の樹脂骨格の表面を被覆して金属薄層を形成したのち、大気中で焙焼して前記樹脂骨格を熱分解除去することにより前記金属薄層から成る金属骨格を形成し、ついで、鉱酸への浸漬処理を施すことを特徴とし、第2の製造方法は、焙焼によって金属骨格を形成した多孔質金属体に還元雰囲気下における熱処理と鉱酸への浸漬処理をこの順序で施すことを特徴とする。

【0012】まず、本発明の多孔質金属体においては、その金属骨格の表面を被覆する酸化膜の厚みは100nm以下になっている。この厚みが100nmより厚くなっていると、例えばこの多孔質金属体を電池の集電材として用いた場合、充填した活性物質と金属骨格との電気的接続が悪いかまたは不安定になりやすく、電池の放電容量が低下するとともにそのばらつきが大きくなる。

【0013】本発明の第1、第2の製造方法においては、いずれの場合も従来と同じように、まず、連通気孔を有する三次元網状構造の樹脂発泡体が準備される。そして、この樹脂発泡体に、無電解めっき、真空蒸着、スパッタリングなど常法の成膜法を適用して、樹脂骨格の表面に所望金属を被着することにより、全体に表面導電性を付与する。

【0014】ついで、この発泡体を陰極にする常法の電解めっき法を適用して、樹脂骨格の表面に所望金属から成る所望厚みの金属薄層を形成する。その後、大気中で加熱し、樹脂骨格の樹脂を熱分解除去し、金属薄層から成る金属骨格を残置せしめて多孔質金属体にする。このとき、金属骨格の表面には酸化膜が形成されている。

【0015】ついで、第1の製造方法の場合は、この多孔質金属体を直接鉱酸に浸漬して金属骨格表面の酸化膜を還元し、その厚みを100nm以下にする。鉱酸としては、格別限定されず、例えば塩酸、硫酸、硝酸、フッ酸などの1種またはこれらを2種以上適宜に混合して用いることができる。また、酸化膜が非常に厚くしかも強固な膜である場合には、上記混酸に更に過酸化水素や過硫酸アンモニウムのような強力な酸化剤を適量配合してもよい。

【0016】用いる鉱酸の種類や濃度、処理時間、処理温度などの条件は、金属骨格表面の酸化膜の種類と厚みによって異なるので一義的に決めることはできない。しかし、還元処理前の予備試験により、処理後の酸化膜の厚みが100nm以下となるような条件を予め把握しておき、その条件で、厚み100nm以下の酸化膜を有する多孔質金属体にすればよい。

【0017】第2の製造方法は、鉱酸による還元の前

に、焙焼後の多孔質金属体を、一旦、従来と同じように還元雰囲気中で加熱して酸化膜を一部還元しておく方法である。このとき、気相反応によって酸化膜の一部は還元除去されているので、次の鉱酸処理における条件は、第1の製造方法の場合の条件と若干異なってくる。したがって、還元ガスを用いたときの条件と鉱酸を用いたときの条件は、いずれも、一義的に定めることはできないが、それぞれの条件は、最終的に得られた多孔質金属体の金属骨格表面における酸化膜の厚みが100nm以下となるように選択すればよい。

【0018】

【実施例】

実施例1～11、比較例1～3

空隙率が96%である発泡ポリウレタンの薄片(厚み3mm)に無電解ニッケルめっき、電解ニッケルめっきを順次施して、ポリウレタンの骨格表面を被覆して、厚みが約10μmのニッケル層を形成した。このニッケル層の表面には、平均値で、約2nmの酸化ニッケル層が形成されていた。

【0019】ついで、この薄片を大気中において300℃の温度で60分間焙焼してポリウレタンの骨格を分解除去した。ニッケルを骨格とする多孔質ニッケルが得られた。このニッケル骨格の表面には、平均の厚みが220nmで、ばらつきが205～246nmの酸化膜が形成されていた。

【0020】ついで、この多孔質ニッケルに表1で示すような条件で還元処理を行なった。処理後の多孔質ニッケルを充分に水洗し乾燥したのち、その空隙部に、水酸化ニッケル80重量%、金属ニッケル粉15重量%、コバルト酸化物5重量%から成る混合物80重量部と濃度1%のカルボキシルメチルセルロース水溶液20重量部とを混練して成るペースト状活性物質を充填して電極とした。

【0021】この電極を正極とし、ニッケルメッッシュにミッシュメタルのペーストを充填したものを負極とし、電解液を30%KOH溶液にしてAA型(単三)電池を組み立てた。これらの電池それぞれにつき80mAで18時間かけて充電したのち180mAの電流で放電し、端子電圧が1.2V以下になるまでの放電容量とそのばらつきを測定した。

【0022】なお、各多孔質ニッケルについては、その骨格表面の酸化膜の厚みを無作為に10点にわたって測定し、その平均値とばらつきを求めた。以上の結果を一括して表1に示した。

【0023】

【表1】

ガスの組成	還元性ガス処理時間(℃)	鉛酸の濃度		処理温度(℃)		酸化膜の厚み		電池の放電特性	
		種類	濃度	時間(分)	温度(℃)	平均値(nm)	ばらつき(nm)	放電容量(mAh)	ばらつき(%)
実施例1	—	—	—	HCl 10%	20	5	2.0	2	1248 2.6
実施例2	—	—	—	H ₂ SO ₄ 15%	20	10	3.8	3	1252 2.0
実施例3	—	—	—	HNO ₃ 7%	20	5	1.5	2	1260 1.8
実施例4	—	—	—	HCl 5% + H ₂ SO ₄ 5%	22	7	1.6	2	1253 2.1
実施例5	—	—	—	HCl 1% + HNO ₃ 2%	20	10	2.8	3	1244 2.5
実施例6	—	—	—	HCl 1% + HNO ₃ 5%	22	5	3.2	3	1249 2.3
実施例7	10%H ₂ + N ₂	300	5	HCl 5%	22	5	2.6	2	1255 1.9
実施例8	10%H ₂ + Ar	350	10	H ₂ SO ₄ 10%	20	10	3.0	2	1245 2.0
実施例9	10%H ₂ + N ₂	350	10	HNO ₃ 5%	20	3	4.3	3	1248 2.2
実施例10	10%H ₂ + N ₂	300	5	HCl 2%	20	1	8.8	4	1241 2.6
実施例11	5%H ₂ + N ₂	300	3	H ₂ SO ₄ 5%	20	1	9.3	4	1240 2.9
比較例1	10%H ₂ + N ₂	300	2	—	—	—	1.80	1.9	1072 5.8
比較例2	10%H ₂ + N ₂	300	5	—	—	—	1.40	1.5	1082 6.3
比較例3	10%H ₂ + Ar	350	10	—	—	—	1.20	1.4	1070 6.1

【0024】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明の多孔質金属体は、その金属骨格表面の酸化膜の厚みが100nm以下に制御されているので、この多孔質金属体の空隙部に活物質を充填して電池用電極にしたとき、活

物質と金属骨格との電気的接続は良好になり、高くしかもばらつきの小さい放電容量を有する電池を得ることができる。

【0025】これは、焙焼後の多孔質金属体に対し、液状の鉛酸で還元処理を施すことがもたらす効果である。